



鉱物に含まれるリンの分析

橋本洋平
東京農工大学

キーワード：リン酸、XAFS

1. 背景と研究目的

農耕地のリンの過剰蓄積に関する対策は、水系の富栄養化などの環境影響や、リン鉱石の枯渇の観点から、国内や海外における農政の重要課題の一つとなっている。日本は農地へのリン肥料の単位面積当たりの施用量が、他国よりも突出して多く、これが作物病害や水系の富栄養化の一因となっている状況に鑑みると、農地へのリンの蓄積の機構解明についての研究の必要性が浮き彫りになってくる。農地としての土地利用や自然界での土壌生成が進行すると、次第に難溶性のリンが蓄積することが知られている。今回の実験では、日本の黒ボク土と呼ばれる典型的な土壌に含まれるアロフェンと呼ばれるアルミノケイ酸塩を合成し、複数の条件でリン酸を水溶液中で反応後に、試料を回収し P の X 線吸収スペクトルを測定して、化学形態に関する情報を得ることを目的とした。

2. 実験内容

合成したアロフェンと水溶液中でリン酸を反応させた試料を分析に供した。反応条件はリン酸の初期濃度、水溶液の pH とした。反応後の試料は凍結乾燥した。標準試料として各種無機リン化合物を、窒化ホウ素で試料の P 濃度が 1% になるように希釈しよく混合した。これらの試料をカーボンテープに塗布して、ビームライン BL6N1 分光結晶、InSb(111)の試料ステージに挿入し、PK 吸収端の XANES スペクトルを電子収量法および蛍光収量法によって測定した。測定したエネルギー範囲は 2130~2210 eV で、0.5~1 eV の step で、dwell time を最大 5 秒で測定した。測定データのバックグラウンド処理、規格化は Athena ソフトウェアを用いた。

3. 結果および考察

測定した土壌の P 吸収端 XANES スペクトルには、2151 eV から 2152 eV 付近に吸収端が確認された。この結果は、これまで測定してきた土壌や各種リン酸鉱物に典型的にみられる特徴であることを確認した。各種条件で反応したアロフェンの P 吸収端 XANES スペクトルの形状は、実験条件(pH や初期リン酸濃度)に関わらず類似していた。しかし、吸収端近傍のホワイトラインのピークの高さや、吸収端後のスペクトルの微細構造が異なる試料も見られた。この微細構造が生じた点について、溶液の pH、初期リン酸濃度、リン酸の吸着量の観点から検討していく。また、試料にはリン酸鉄に特有の pre-edge 領域のピークは観察されなかった。次回以降の分析では、各種リン化合物の標準試料の測定数を増やし、最小二乗法回帰を用いて、試料の P K-edge XANES スペクトルを構成する成分を特定していくことも検討している。